

## Ni-W, Ni-Fe 合金纳米晶涂层电沉积与性能研究\*

吴玉程<sup>1,2</sup>, 舒霞<sup>1</sup>, 解挺<sup>1</sup>, 李广海<sup>2</sup>, 张立德<sup>2</sup>

(1.合肥工业大学 材料学院, 合肥 230009; 2.中国科学院固体物理研究所 材料物理重点实验室, 合肥 230031)

**摘要:** 采用电沉积技术制备了 Ni-W, Ni-Fe 合金纳米晶, 选择主盐浓度、电流密度、镀液 pH 值、温度等 4 个工艺参数进行正交试验, 通过极差分析, 探索了多因素对沉积速率的影响, 并对 Ni-W, Ni-Fe 合金纳米晶镀层的组织结构和显微硬度进行评价。结果表明: 通过控制主盐浓度和操作条件, 可以获得不同成分的 Ni-W, Ni-Fe 合金纳米晶; 主盐钨酸钠对于 Ni-W 合金沉积影响最大, 而硫酸铁对 Ni-Fe 合金沉积影响极小; 两种合金纳米晶镀层具有较高的硬度, 且表面光亮, 与基体结合牢固。

**关键词:** 电沉积; Ni-W 合金; Ni-Fe 合金; 纳米晶; 评价

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1007-9289(2005)03-0001-06

## Investigation on Electrodeposition and Properties of Ni-W, Ni-Fe Alloy Nanocrystalline Coatings

WU Yu-cheng<sup>1,2</sup>, SHU Xia<sup>1</sup>, XIE Ting<sup>1</sup>, LI Guang-hai<sup>2</sup>, ZHANG Li-de<sup>2</sup>

(1. Faculty of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009; 2. Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031 China)

**Abstract:** In this paper, the electrodeposition technology was used to prepare a Ni-W and Ni-Fe alloy nanocrystalline coatings. The influence of multi-factors on the deposition rate was investigated. An orthogonal experiment was conducted using 4 key process parameters, including concentration of main salts, current density, pH value and operating temperature. The microstructure and microhardness of Ni-W and Ni-Fe alloy coatings were characterized. The experimental results showed that, the nanocrystalline of Ni-W and Ni-Fe alloy with different composition can be obtained by controlling main salts' concentration and operating conditions. The concentration of sodium tungstate gave the most obvious effect on the deposition of Ni-W alloy nanocrystalline, while the concentration of iron sulfate had no remarkable effect on the deposition of Ni-Fe alloy nanocrystalline. The alloy nanocrystalline coatings exhibited the bright appearance with high surface quality and firm adherence to the substrate.

**Key words:** electrodeposition; Ni-W alloy; Ni-Fe alloy; nanocrystalline; evaluation

## 0 引言

纳米晶材料与常规材料相比有一系列优良的性能, 电沉积法制备纳米晶材料已受到了广泛关注, 与其它制备纳米晶体材料的方法相比, 电沉积是制备完全致密的纳米晶材料的最有前途的方法之一<sup>[1-3]</sup>, 其主要优点为: ① 适用于该法制备的纳米晶金属、合金及复合材料的种类较多; ② 工艺上易通过改变电参数、电解液成分等条件来控制材料的化学成分、结晶组织和晶粒大小; ③ 容易大

量制备纯金属、合金和复合材料纳米晶, 室温下即可形成合金; ④ 电沉积层具有独特的高密度和低孔隙率, 结晶组织取决于电沉积参数, 晶粒尺寸分布窄; ⑤ 有很好的经济性和较高的生产率; ⑥ 所需的设备是常规的, 现有的电镀工业已为其提供了技术条件。

目前, 用电化学沉积法已制备出厚度为 0.1~2.0 mm 的纳米晶材料, 已研究的纳米晶材料有镍、铜、钴等, 其中镍是研究的最多的材料, 如 Ni-P, Ni-W<sup>[4-6]</sup>, Ni-SiC, Ni-ZrO<sub>2</sub> 等等。通过以表面镀层的形式获得纳米晶或纳米结构复合材料, 不仅发挥一般表面技术的优势, 还可以产生新的功能特性<sup>[7-9]</sup>。所以, 镍基合金不仅具有良好的表面防护性

收稿日期: 2004-12-02; 修回日期: 2005-03-31

基金项目: \*安徽省自然科学基金和合肥工业大学中青年创新群体基金(103-037006)

作者简介: 吴玉程(1962-), 男(汉), 合肥市人, 教授, 副院长, 博导。

能,还可以在磁学性能方面产生用途。虽然有些报导开展镍基合金纳米晶材料电沉积研究工作,但多是采用某种工艺制备材料,然后通过固体物理试验手段表征,反映纳米晶的尺度变化,在制备工艺方面和对性能影响方面缺乏综合性讨论。文中选择 Ni-W, Ni-Fe 合金为对象,探讨了工艺条件对这两种合金纳米晶沉积的影响,并反映获得镀层硬度的变化,为电化学沉积纳米晶工艺与性能控制提供参考依据。

## 1 试验方法

根据正交试验方法,选择 4 因素 5 水平进行电沉积镍钨、镍铁合金纳米晶试验,首选 4 因素 5 水平优化出镍钨、镍铁合金配方,其变动因素和水平选择如表 1,表 2 所示,沉积时间 60 min。

表 1 电沉积镍钨合金纳米晶正交实验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments for Ni-W alloy Nanocrystalline electrodeposition

水平	因素			pH 值
	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/(\text{g/l})$	电流密度 $D_k/(\text{A}/\text{dm}^2)$	温度 $T/^\circ\text{C}$	
1	10	3	40	4
2	20	7	50	5
3	30	10	60	6
4	40	15	70	7
5	50	20	80	8

表 2 电沉积镍铁合金纳米晶正交实验因素水平表

Table 2 Factors and levels of orthogonal experiments for Ni-Fe alloy Nanocrystalline electrodeposition

水平	因素			pH 值
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/(\text{g/l})$	电流密度 $D_k/(\text{A}/\text{dm}^2)$	温度 $T/^\circ\text{C}$	
1	10	2	40	2.5
2	20	3	50	3
3	30	4	60	3.5
4	40	5	70	4

制备 Ni-W 合金纳米晶,其过程如下:将  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液加入  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液中,充分搅拌后发现沉淀生成;加入柠檬酸溶液并充分搅拌,直到沉淀逐渐溶解,再过滤溶液;加氨水调节 pH 值,并加水至规定体积。制备 Ni-Fe 合金纳

米晶和 Ni-W 合金过程类似,将  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 NaCl 用约 2/3 体积的水充分溶解;用 80 °C 以上的热水溶解硼酸后加入;将柠檬酸钠用水溶解后加入,搅拌均匀; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  用水溶解后加入,搅拌均匀;十二烷基硫酸钠先用少量冷水润湿,调成浆糊状,然后加入沸水,煮沸 15 min,搅拌至全部溶解呈透明状后加入;糖精和抗坏血酸分别用冷水溶解后加入;用 pH 纸结合 pH 计测 pH 值后,用硫酸调节 pH 值;过滤溶液后加水至规定体积。

将打磨好的试片经水洗→碱洗除油→水洗→酸洗活化→水洗→蒸馏水洗后装挂入槽,开始电镀。沉积试验装置:阳极为纯镍板(Ni-W)、高密度石墨(Ni-Fe),阴极为低碳钢板( $\sim 3.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$ ) $\times 2$  双面镜,镀槽为 1 000 ml 烧杯,HHS 电热恒温水浴锅加热控制槽液温度,轻研-2 赫尔槽试验设备控制电流密度。镀前镀后均精确称量试片重量,以反映合金的沉积速率变化。

采用 TG528B 阻尼分析天平、上海产 71 型显微硬度计(载荷 100 g,时间 15 s)、日本 Olympus 光学金相显微镜、D/max- $\gamma$ B 型 X 射线衍射仪(石墨单色器,Cu 靶,其中管电压 40 kV,管电流 80 mA,扫描速度 6°/min)和 H-800 透射电镜,进行镍钨、镍铁合金纳米晶镀层评价与表征。

## 2 结果与分析

### 2.1 电沉积 Ni-W 合金纳米晶

#### 2.1.1 电沉积 Ni-W 合金纳米晶工艺配方优化

正交设计的试验数据、极差分析如表 3 所示。通过极差分析可以看出:① 对沉积速率影响最大的因素是 pH 值,其次是电流密度, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的浓度和温度的影响较小。② 对显微硬度影响最大的因素也是 pH 值,pH 值等于 7、8 时,有的试片的显微硬度高达 700 HV 以上。③ 试验发现当电流密度  $D_k=15 \text{ A}/\text{dm}^2$  时,镀层质量较好,银白光亮,色泽均匀;温度高,表面质量也较好。

通过综合分析,较优化的工艺方案为: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  50 g/l, $D_k=15 \text{ A}/\text{dm}^2$ ,pH=7,温度为 60~70 °C。

#### 2.1.2 工艺条件对 Ni-W 合金纳米晶电沉积过程的影响

为了更深入研究工艺参数和主盐浓度对 Ni-W 合金电沉积的影响,将其他工艺条件固定,考察另外一个因素,分别作对比试验:

表3 电沉积镍钨合金纳米晶正交试验分析表

Table 3 Analysis table of orthogonal experiments of Ni-W alloy Nanocrystalline electrodeposition

水平	因素				
	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O/(g/l)	D <sub>k</sub> /(A/dm <sup>2</sup> )	温度 T/°C	pH 值	
沉积速率 g/m <sup>2</sup> ·hr	I	225.40	50.02	188.81	46.65
	II	180.71	110.52	180.25	114.88
	III	166.26	192.58	143.68	173.14
	IV	162.18	240.33	176.21	225.86
	V	148.44	289.18	193.68	322.12
R(极差)	76.60	239.16	50.00	275.47	
显微硬度 HV	I	448.3	448.7	559.4	332.9
	II	535.0	436.2	424.1	446.7
	III	537.5	503.8	520.7	416.2
	IV	452.5	581.2	476.9	685.4
	V	584.7	588.1	576.9	676.7
R(极差)	136.4	151.9	152.8	352.5	

(1) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 浓度的影响

由图 1(a)可见,随 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 浓度的增加, Ni-W 合金电沉积速率基本呈下降趋势。Ni-W 合金共沉积机理属诱导共沉积,即 W 不能单独沉积, W 是以无机酸根的形式加入,以柠檬酸作络合剂,氨水为辅助络合剂而与 Ni 共沉积。电沉积过程中,镍的沉积受扩散控制,镍诱导钨共沉积,有研究表明<sup>[10]</sup>同时提高镀液中硫酸镍和钨酸钠的浓度可以获得高的沉积效率,即沉积速率。研究保持硫酸镍的浓度不变,所得到的结果与上述结论不同,进一步验证了钨是依靠镍诱导而产生沉积,也还可能与高的沉积温度导致络合剂不稳定以及获得的镀层结构有关。

## (2) pH 值的影响

如图 1(b)所示,沉积速率随 pH 值的增大而增大。当 pH>7 时,沉积速率增大较快。pH 值低,析

氢反应剧烈,氢气在还原过程中为 Ni-W 合金提供了更多的成核中心,也使镀层结晶细致,晶粒得到细化。经金相显微分析,镀层表面呈团粒状生长,在碱性镀液中团粒状形态尤为显著。结合外观和显微硬度的考察,适宜的 pH 值选为 6~7。

## (3) 电流密度的影响

由图 1(c)可见,随着 D<sub>k</sub> 的增大,沉积速率增大。D<sub>k</sub>=15 A/dm<sup>2</sup> 时,表面质量最好, D<sub>k</sub>=20 A/dm<sup>2</sup> 时,试片的表面有宏观裂纹,边缘有起皮,可见沉积速率过大,镀层附着力不好,内应力大。这是因为随着 D<sub>k</sub> 的增大,电极上过电位的增加有利于 Ni-W 电结晶过程中晶核的形成,而晶核的生长相对地受到限制,导致晶粒尺寸减小,显微硬度提高。但 D<sub>k</sub> 过大,阴极附近电解液中消耗的沉积离子来不及得到补充,反而使镀层质量下降。

## (4) 温度的影响

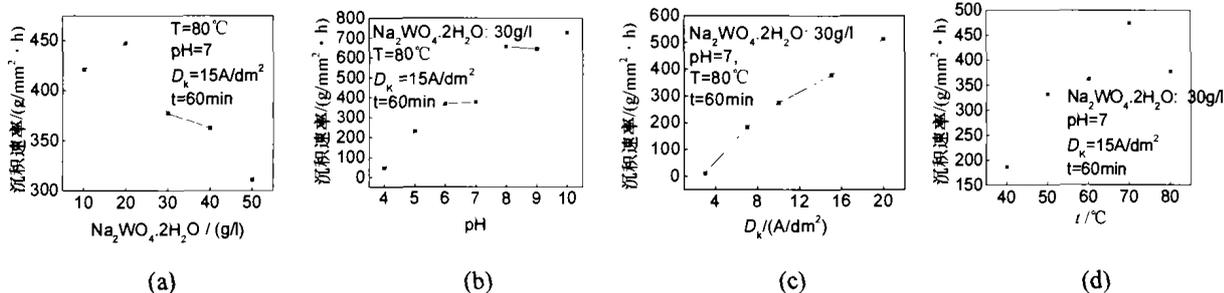


图1 Ni-W 合金纳米晶沉积速率与各个因素的关系

Fig. 1 Relation between deposition rate and all factors of Ni-W alloy nanocrystalline electrodeposition

如图 1(d)所示, 温度低于 50 °C 时, 沉积速率低, 显微硬度也低, 而且镀层发暗, 表面不平整; 温度高于 50 °C 时, 显微硬度都达 600 HV 以上, 镀层表面结晶细、光滑; 但温度高于 70 °C 时, 镀液消耗大, 不利于镀液的稳定, 也不易操作。故综合考虑, 温度在 60~70 °C 为宜<sup>[11~15]</sup>。

## 2.2 电沉积 Ni-Fe 合金纳米晶

### 2.2.1 电沉积 Ni-Fe 合金纳米晶工艺配方优化

对于 Ni-Fe 合金, 镍与铁性质接近, 在沉积过程方面与 Ni-W 合金的有所不同, 反映出主盐硫酸铁和溶液操作条件的影响。正交设计的试验数据、极差分析如表 4 所示。通过极差分析可以看出:

(1) 对沉积速率影响最大的因素是电流密度, pH 值、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 的浓度和温度的影响较小。

(2) 对显微硬度影响最大的因素是 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 的浓度, 显微硬度最高达 500 HV 以上, 总的看来变化范围在 100 HV 以内。

表 4 电沉积镍铁合金纳米晶正交实验分析表

Table 4 Analysis table of orthogonal experiments of Ni-Fe alloy Nanocrystalline electrodeposition

水 平	因 素				温度 T/°C
	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O/ (g/l)	D <sub>k</sub> /(A/dm <sup>2</sup> )	pH 值		
沉积速率/ g/m <sup>2</sup> ·hr	I	313.64	168.21	275.33	307.67
	II	321.21	248.85	302.19	315.71
	III	300.56	345.71	322.53	300.90
	IV	283.57	456.21	318.93	294.70
	R	37.64	288.00	47.20	21.01
显微硬 度/HV	I	449.44	481.44	477.72	487.66
	II	507.05	485.07	480.80	483.64
	III	483.38	472.00	474.04	477.61
	IV	471.65	473.01	478.96	462.61
	R	57.61	13.07	6.76	25.05

(3) 试验发现与 Ni-W 电沉积相比, Ni-Fe 镀层表面质量较好, 亮白细腻, 色泽均匀, 而且无明显的阴阳面; 温度高, 表面质量也较好。

通过综合分析, 较优化的工艺方案为: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 20 g/l, D<sub>k</sub>=4 A/dm<sup>2</sup>, pH=3.5, 温度为 60 °C。

### 2.2.2 工艺条件对 Ni-Fe 合金纳米晶电沉积过程的影响

为了更深入研究工艺参数和主盐浓度对 Ni-Fe

合金电沉积的影响, 将其他工艺条件固定, 考察另外一个因素, 分别作对比试验:

#### (1) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 浓度的影响

由图 2(a)可以看到 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 的加入量对 Ni-Fe 合金的沉积速率影响较小, 随着 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 浓度增大到 40 g/l, 沉积速率略有增加。Ni-Fe 是典型的异常共沉积合金体系, Ni<sup>2+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>离子的标准还原电位分别为 -0.257 V 和 -0.447 V, 然而电位较负的 Fe<sup>2+</sup>却优先沉积。镍和铁的原子半径很接近 (Ni 为 2.40 Å, Fe 为 2.54 Å), 能形成无限固溶体合金, 有研究表明维持镀液中 Ni<sup>2+</sup>离子浓度不变, 改变 Fe<sup>2+</sup>离子浓度, 也就是改变了 [Fe<sup>2+</sup>]/[Ni<sup>2+</sup>] 的比值, 随着 Fe<sup>2+</sup>离子浓度的增加, 镀层中 Fe 含量呈线性增加<sup>[11,16]</sup>。

#### (2) pH 值的影响

由图 2(b)可知 pH 值对沉积速率的影响较大, 但 pH 值在 3.5~5.5 之间时沉积速率基本稳定在 380 g/cm<sup>2</sup>·hr 左右。试验过程中发现 pH=1.5 时阴极析氢反应剧烈; pH=4.5 时阴极基本无气泡, 沉积过程稳定; 当 pH=5.5 时, 阴极试片在 1 h 后取出时发现试片表面附着一层黄色水膜, 将其洗去后看到亮白色镀层。在 Ni-Fe 合金沉积试验中还发现随电沉积时间的延长, 镀液的 pH 值会有所降低。

#### (3) 电流密度的影响

如图 2(c)所示, 沉积速率与电流密度几乎呈线性增加的关系。有研究表明<sup>[13]</sup>D<sub>k</sub>=3~4 A/dm<sup>2</sup> 时可获得 w(Fe)含量为 20% 的 Ni-Fe 合金镀层, 而且镀层较致密。电流密度对沉积速率的影响主要是浓差极化所引起的。Fe<sup>2+</sup>离子在阴极表面放电受到扩散步骤的控制, 电流密度越大, 阴极区 Fe<sup>2+</sup>离子越贫乏, 镀层中 Fe 含量也会下降。

#### (4) 温度的影响

如图 2(d)所示, 温度对沉积速率的影响不显著。室温下(约 28 °C 左右)就可以获得光亮的镀层, 而且后续的研究表明室温下得到的镀层的硬度较高, 可达 500 HV 以上。温度升高, 镀层的铁含量会下降, 50~60 °C 时可得到 w(Fe)含量为 20% 的 Ni-Fe 合金镀层。温度主要影响 Fe<sup>2+</sup>离子和 Ni<sup>2+</sup>离子的迁移速率, 而且 Ni<sup>2+</sup>离子迁移速率对温度变化更敏感<sup>[17~20]</sup>。

## 2.3 Ni-W, Ni-Fe 合金纳米晶镀层评价

通过对 Ni-W, Ni-Fe 合金的沉积, 用 X 射线

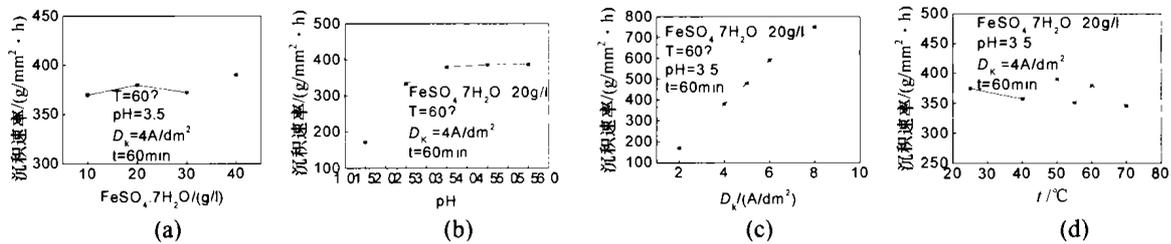


图 2 Ni-Fe 合金纳米晶沉积速率与各个因素的关系

Fig.2 Relation between deposition rate and all factors of Ni-Fe alloy nanocrystalline electrodeposition

衍射与透射电镜表征, 确定获得的合金为纳米晶, 且尺寸大小可以调整主盐浓度和操作条件而改变。所以, 改变电化学沉积工艺参数能够获得不同成分和尺寸的纳米晶镀层。通过镀层硬度的测定表达工艺因素对 Ni-W, Ni-Fe 合金纳米晶性能的影响, 以及用破坏性试验说明镀层与镀覆基体的结合状况。

### (1) 镀层显微硬度

如图 3(a)所示: 随  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  浓度的增加, Ni-W 合金的显微硬度基本呈增大趋势,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  浓度为 30 g/l 时, 显微硬度最大, 达 647.4 HV。有研究表明<sup>[21]</sup>, 合金电沉积层的显微硬度随镀层中的 W 含量的提高而增大。镀层中 W 含量提高, 晶格畸变增大, 位错移动时阻力增大, 从而使合金的显微硬度提高。试验也表明在  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  浓度为 10 和 30 g/l 的镀液中得到的镀层的 W 的质量百分比含量分别为 43.30 % 和 51.20 %。

随着  $D_K$  的增大, 显微硬度提高。 $D_K=15 \text{ A/dm}^2$  时, 表面质量最好, 显微硬度也最高;  $D_K=20 \text{ A/dm}^2$  时, 虽然显微硬度高达 646.8 HV, 但试片的表面有宏观裂纹, 边缘有起皮, 可见沉积速率过大, 镀层附着力不好, 内应力大。这是因为随着  $D_K$  的增大,

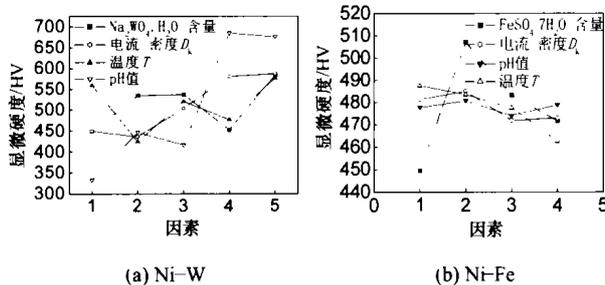


图 3 各个因素对 Ni-W (a)、Ni-Fe(b)合金纳米晶镀层硬度的影响

Fig.3 Effects of all factor on the microhardness of Ni-W (a) and Ni-Fe (b) alloy coatings

电极上过电位的增加有利于 Ni-W 电结晶过程中晶核的形成, 而晶核的生长相对地受到限制, 导致晶粒尺寸减小, 显微硬度提高。但  $D_K$  过大, 阴极附近电解液中消耗的沉积离子来不及得到补充, 反而使镀层质量下降。

pH=6~7 时, 显微硬度都达到 600 HV 以上。试验发现显微硬度与表面状况也有对应关系, pH=6~7 时得到的镀层光亮、细致, 当 pH>7 时, 沉积速率增大较快, 试片的表面变暗, 当 pH=10 时, 由于沉积速率过大, 镀层出现毛刺, 显微硬度也降低。pH 值低, 氢气在还原过程中为 Ni-W 合金提供了更多的成核中心, 从而镀层结晶细致, 晶粒得到细化; 但 pH 低于 5 时, 析氢反应剧烈, 镀层中可能含有氢, 质量下降。

温度低于 50 °C 时, 显微硬度低, 此时沉积速率也低, 而且镀层发暗, 表面不平整; 温度高于 50 °C 时, 显微硬度都达 600 HV 以上, 镀层表面结晶细致、光滑; 但温度高于 70 °C 时, 镀液消耗大, 不利于镀液的稳定, 也不易操作。故从工艺上考虑温度在 60~70 °C 为宜。

如图 3(b)所示, 随  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  浓度由 10 g/l 增加到 20 g/l 时, Ni-Fe 合金的显微硬度增大的幅度较大,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  浓度大于 20 g/l 时, 显微硬度变化不显著, 保持在 480.0 HV 左右。

显微硬度随着温度的升高而降低, 室温(25 °C)和 40 °C 时镀得的试片的显微硬度都达 500 HV 以上, 但室温下的试片表面有条纹; 温度为 50~70 °C 时, 镀层表面结晶细致、光滑, 白亮; 当温度达 70 °C 时, 镀层开始发暗, 镀液消耗大, 不利于镀液的稳定, 也不易操作。故从工艺上考虑温度在 60 °C 左右为宜。

pH=2.5~4.5 时, 镀层光亮、细致, 显微硬度在 480 HV 以上。pH=1.5 时, 析氢反应剧烈, 阴有大

量气泡,沉积速率慢,试片表面灰暗无光;当 pH=5.5 时,沉积速率虽然与 pH=2.5~4.5 时相差不多,但镀层也是灰暗无光,而且分布有小麻坑,显微硬度也降低到只有 388.4 HV。

随着  $D_K$  的增大,显微硬度呈下降趋势。 $D_K=2$  A/dm<sup>2</sup> 时,显微硬度最高,达 521.6 HV; $D_K=8$  A/dm<sup>2</sup> 时,虽然显微硬度为 473.7 HV,下降不大,但由于沉积速率过大,试片的表面不平整,有麻点,镀层质量下降。

### (2) 镀层表面与结合状况

在低碳钢片上沉积的 Ni-W 合金镀层表面平整光滑,呈银灰色,与基体结合紧密。将锉刀与镀层

呈 45° 角挫动,使基底暴露,未发现起皮现象,说明镀层与基底结合较好。在紫铜片上试镀后发现将试片 180° 弯折数次,镀层不脱落,肉眼也没有发现裂纹,直到与铜片一起断裂,可见镀层的韧性也较好。

在低碳钢片上沉积的 Ni-Fe 合金镀层表面平整光滑,呈亮白色,镀层与基底结合较好,但没有 Ni-W 合金镀层与基体结合得紧密,将试片侧面的镀层磨去后将镀层较完整地剥离,镀层的韧性良好。

Ni-W、Ni-Fe 合金镀层的表面形貌均为胞状结构,随工艺条件的不同,形貌有很大的变化。如图 4、图 5 所示。

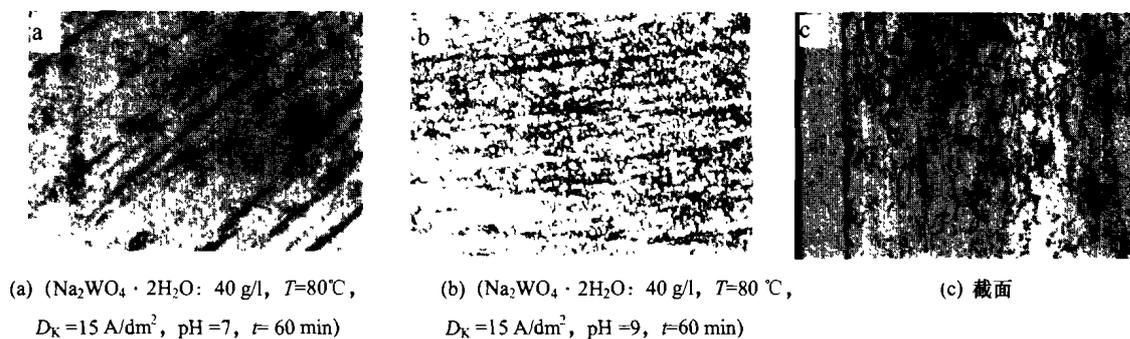
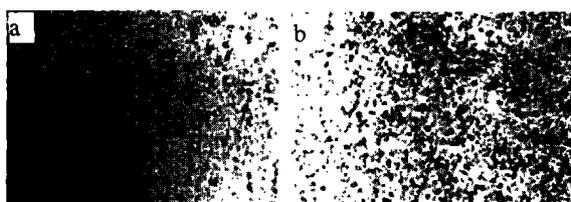


图 4 不同沉积条件下所得到的 Ni-W 合金镀层的表面和截面形貌 ×150

Fig.4 Surface morphologies of Ni-W alloy coating deposited under different conditions ×150



(a)(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O: 20 g/l, T=55 °C, (b)(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O: 30 g/l, T=70 °C  
 $D_K=4$  A/dm<sup>2</sup>, pH=3.5, t=60 min);  $D_K=4$  A/dm<sup>2</sup>, pH=3.5, t=60 min)

图 5 不同沉积条件下所得到的 Ni-Fe 合金镀层的表面形貌 ×150

Fig.5 Surface morphologies of Ni-Fe alloy coating deposited under different conditions ×150

## 3 结论

(1) pH 值对 Ni-W 合金纳米晶电沉积的沉积速率影响最大,其次是电流密度, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的浓度和温度的影响较小;对 Ni-W 合金镀层的显微硬度影响最大的因素是 pH 值, pH 值等于 7, 8 时,显微硬度可达 700 HV 以上。电沉积制备 Ni-W 合金纳米晶镀层的较优化的工艺配方为: NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

15 g/l, 柠檬酸 50~70 g/l, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 10~30 g/l, 氨水 30~100 g/l, 电流密度  $D_K$  2~15 A/dm<sup>2</sup>, pH 值 6~7, 温度 60~70 °C, 阳极纯镍板。

(2) 对 Ni-Fe 合金纳米晶电沉积的沉积速率影响最大的因素是电流密度, pH 值、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 的浓度和温度的影响较小;对 Ni-Fe 电沉积的显微硬度影响最大的因素是 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 的浓度,显微硬度最高达 500 HV 以上。电沉积制备 Ni-Fe 合金纳米晶镀层的较优化的工艺配方为: NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 180~220 g/l, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 10~40 g/l, NaCl 20~30 g/l, 柠檬酸三钠 25~35 g/l, 十二烷基硫酸钠 0.1~0.3 g/l, 硫酸 0~20 g/l, 缓冲剂 50~60 g/l, 稳定剂 1~3 g/l, 应力消除剂 3~4 g/l, 电流密度  $D_K$  3~5 A/dm<sup>2</sup>, pH=2.5~4, 温度 50~60 °C, 阳极高密度石墨棒。

(3) 通过控制镀液成分和操作条件,获得的纳米晶 Ni-W、Ni-Fe 合金镀层表面光亮,镀层具有较高的硬度和韧性,与基体结合牢固。

参考文献:

(下转第 11 页)

- ultrafine-Fe(C), $\alpha$ -Fe(C) and Fe<sub>3</sub>C particles synthesized by arc-discharge in methane [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 1915-1919.
- [13] Dong X L, Zhang Z D, Jin S R, et al. Surface characterizations of ultrafine Ni particles [J]. Nanostructured Materials, 1998, 10: 585-592.
- [14] Dong X L, Zhang Z D, Chuang Y S, et al. Characterization of ultrafine Fe-Co particles and Fe-Co(C) nanocapsules [J]. Physical Review B, 1999, 60: 3017-3020.
- [15] Dong X L, Zhang Z D, Jin S R, et al. Carbon-coated Fe Co(C) nanocapsules prepared by arc discharge in methane [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 86: 6701-6706.
- [16] Tomita S, Hikita M, Fujii M, et al. A new and simple method for thin graphitic coating of magnetic-metal nanoparticles [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 316: 361-364.
- [17] Tomita S, Hikita M, Fujii M, et al. Deki S and Yasuda H. Formation of Co filled carbon nanocapsules by metal- template graphitization of diamond nanoparticles [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88: 5452-5456.
- [18] Ermoline A, Schoenitz M, Dreizin E, et al. Production of carbon coated aluminum nanopowders in pulsed microarc discharge [J]. Nanotechnology, 2002, 13(5): 638-643.
- [19] Jie Ling, Ying Liu, Guangming Hao, et al. Preparation of carbon-coated Co and Ni nanocrystallites by a modified AC arc discharge method [J]. Materials and Engineering B, 2003, 100: 186-190.
- [20] Ang K H, Alexandrou I, et al. The effect of carbon encapsulation on the magnetic properties of Ni nanoparticles produced by arc discharge in deionized water [J]. Nanotechnology, 2004, 15: 520-524.
- [21] 师昌绪. 发展高技术新材料必须重视应用的开发 [J]. 中国科技产业, 2000, 10: 29-30.
- [22] 徐滨士, 欧忠文, 马世宁, 等. 纳米表面工程 [J]. 中国机械工程, 2000, 11(6): 707-712.
- 作者地址: 湖北省武汉市华中科技大学 430074  
材料学院激光纳米实验室 Tel: (027) 87557453  
E-mail: wulins@public.wh.hb (宋武林)
- ~~~~~
- (上接第 6 页)
- [1] 徐承坤, 杨中东. 电沉积制备纳米晶材料 [J]. 金属功能材料, 1997, 4(3): 102-105.
- [2] 邓姝皓, 龚竹青, 陈文汨. 电沉积纳米晶体材料的研究现状与发展 [J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(4): 35-39.
- [3] 杨建明, 朱荻, 雷卫宁. 电沉积法制备纳米晶材料的研究进展 [J]. 材料保护, 2003, 36(4): 1-3.
- [4] Cesiulis H, Baltutiene A. Increase in rate of electrodeposition and Ni(II) concentration in the bath as a way to control grain size of amorphous/ nanocrystalline Ni-W alloys [J]. J solid State Electrochem, 2002, 6: 237-244.
- [5] Yamasaki T. High-Strength Nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition and their embrittlement behaviors during grain growth [J]. Scripta Mater, 2001, 44: 1497-1502.
- [6] Nasu T. Exafs study on amorphous and nanocrystalline M-W(M=Fe, Ni) alloys produced by electrodeposition [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 312-313: 319-322.
- [7] Hu F, Chan K C. Electrodeposition behaviour of Ni-SiC composite under different shaped waveforms [J]. Applied surface science, 2004, 233: 163-171.
- [8] Iwasaki H, Higashi K, Nieh T G. Tensile deformation and microstructure of a nanocrystalline Ni-W alloy produced by electrodeposition [J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 1361-1365.
- [9] Somekawa H, Nieh T G, Higashi K. Instrumented indentation properties of electrodeposited Ni-W alloys with different microstructure [J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 395-399.
- [10] 杨防祖, 曹刚敏, 郑雪清. 镀液组成对 Ni-W 合金电沉积的影响 [J]. 材料保护, 1999, 32(8): 1-3.
- [11] 黄成德, 张宏祥, 赵秉英. 合金电沉积的发展 [J]. 材料保护, 1997, 30(5): 13-15.
- [12] 丁英, 罗凤金. 镍-钨合金电镀工艺初探 [J]. 材料保护, 1990, 23(3): 36-37.
- [13] 杨文, 王晓东. 非晶态 Ni-W 合金镀层电沉积影响因素和特性的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(3): 159-162.
- [14] 卢维昌, 李兆军, 徐永兰. 电镀镍-钨非晶态合金初探 [J]. 材料保护, 1994, 27(7): 29-22.
- [15] 姚素薇, 王宏志, 桂枫. 电沉积 Ni-W 纳米梯度镀层 [J]. 天津大学学报, 2000, 33(4): 526-529.
- [16] 左敦稳, 薛善良, 王珉. 镍铁合金电沉积金刚石工具的研制 [J]. 机械科学与技术, 2000, 19(6): 944-946.
- [17] 邓文, 刘可. 铝合金上电沉积 Ni-Fe 合金 [J]. 电镀与涂饰, 1996, 15(1): 47-50.
- [18] 陈彩虹, 贺泽全, 沈裕军. 电沉积镍铁合金工艺研究 [J]. 矿冶工程, 2000, 20(2): 31-33.
- [19] 韩勇, 王萍, 王保玉. 镍铁合金电沉积工艺研究 [J]. 电镀与精饰, 1997, 19(5): 8-10.
- [20] 于金库, 冯皓, 邢广忠. 氨基磺酸盐电镀 Ni-Fe 合金层内应力的影响因素分析 [J]. 电镀与精饰, 1999, 21(2): 9-12.
- [21] 杨防祖, 曹刚敏, 郑雪清. 镍钨合金电沉积的电流效率和镀层显微硬度 [J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(3): 1-4.
- 作者地址: 安徽省合肥市屯溪路 193 号 230009  
合肥工业大学材料学院 Tel: (055) 2901365  
E-mail: ycwu@hfut.edu.cn